

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
AN 1988-319138 [45] WPIX

TI Anode mfr. for non-aq.-electrolyte battery - by adding active material and
conductive agent to thickener contg. surfactant and applying slurry to
base material NoAbstract Dwg 0/3.

DC L03 X16

PA (SAOL) SANYO ELECTRIC CO

CYC 1

PI JP 63236258 A 19881003 (198845)* 4p <--

ADT JP 63236258 A JP 1987-67628 19870320

PRAI JP 1987-67628 19870320

**** DATA NOT AVAILABLE FOR THIS ACCESSION NUMBER

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-236258

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)10月3日

H 01 M 4/62
4/04
4/08

Z-7239-5H
A-8424-5H
L-7239-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 非水電解液電池の正極の製造方法

⑯ 特 願 昭62-67628

⑰ 出 願 昭62(1987)3月20日

⑱ 発 明 者 前 田 廣 二 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
⑲ 発 明 者 原 光 也 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
⑳ 出 願 人 三 洋 電 機 株 式 会 社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
㉑ 代 理 人 弁 理 士 中 島 司 朗

明 細 書

産業上の利用分野

1. 発明の名称

非水電解液電池の正極の製造方法

本発明は、非水電解液電池における正極の製造方法に関する。

2. 特許請求の範囲

従来の技術

- (1) 界面活性剤と消泡剤とを添加した増粘剤溶液に活物質と導電剤と結着剤とを加えて後、混練してスラリーを形成し、該スラリーを芯体に塗布することを特徴とする非水電解液電池の正極の製造方法。
- (2) 前記界面活性剤としては非イオン系のものを使用し、前記消泡剤としてはシリコン系若しくはアルコール系のものを使用したことを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の非水電解液電池の正極の製造方法。
- (3) 前記界面活性剤は前記増粘剤溶液の3～5重量%であり、前記消泡剤は前記増粘剤溶液の0.05～0.1重量%であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項若しくは第(2)項のいずれかに記載の非水電解液電池の正極の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

従来の一般的な非水電解液電池の正極は、二酸化マンガン(MnO₂)粉末からなる活物質と、アセチレンブラック粉末及びグラファイト粉末からなる導電剤とを、ポリビニルアルコール(PVA)水溶液等の増粘剤に混入して、ニーダ中に投入し、混練した後、該混練物にテトラフルオロエチレン(TFE)ディスパージョン等の結着剤を添加し、再度混練した後、真空ポンプで減圧脱気し、スラリーを形成して、該スラリーを電極芯体に塗布し、その後乾燥させて製造していた。

発明が解決しようとする問題点

しかし、上記製造方法において、導電剤として使用されるアセチレンブラック粉末は、粒子径が50～950Å(平均粒子径420Å)と小さく比表面積が大きいため、単位面積あたりの湿潤率が小さくなり、該導電剤粉末粒子は増粘剤溶液表

面に浮遊しがちで、液中に分散し難く、従来の製造方法では、所定の粘度を有するスラリーを作成するための混練時間に長時間を要し、正極の生産性が悪くなるという問題点があった。

更に、上記従来の製造方法において、スラリー作成のための混練時間が経過するにつれて、混合物と空気との接触時間が増加し、空気が気泡となってスラリーの形成途中に混入されるため、出来上がったスラリーを芯体にコーティングしたときの単位面積当りのスラリー充填密度が低くなり、それに伴い正極活物質の充填密度も低下することとなり、非水電解液電池の耐久性が劣るという問題点があった。

本発明は上記のような問題点に鑑みなされたもので、スラリーの混練時間を短縮し、スラリーの充填密度が高い、良質の非水電解液電池の正極の製造方法を提供することを目的としている。

問題点を解決するための手段

上記目的を達成するために本発明は、界面活性剤と消泡剤とを添加した増粘剤溶液に活物質と導

電剤と結着剤とを加え、混練してスラリーを形成し、該スラリーを芯体に塗布することを特徴としている。

作 用

上記製造方法によれば、界面活性剤は導電剤粉末粒子の表面に吸着されて、該粉末粒子と増粘剤溶液との界面の接触角が小さくなり、導電剤粉末粒子が増粘剤溶液中に分散し易い状態となって、スラリーの混練に要する時間が短縮できる。また、消泡剤は増粘剤溶液の表面張力を下げ、スラリー中に混入された気泡の脱気を行ない易くすると共に、スラリーを形成する途中での空気の混入を防止できる。

実 施 例

以下、本発明の一実施例について詳説する。

本実施例においては、非イオン界面活性剤としては、松本油脂株式会社の商品名マーボゾールを使用し、シリコン系の消泡剤としては、東芝シリコン株式会社の商品名シリコン系消泡剤を使用した。

また、増粘剤としては7重量%のPVA水溶液を使用し、活物質としてはMnO₂粉末を使用し、導電剤としてはアセチレンブラック粉末及びグラファイト粉末を使用し、結着剤としては減圧脱気したTFEディスパージョンを使用している。

以下に、本発明に係る正極の製造方法について説明する。

先ず、マーボゾールとシリコン系消泡剤とを添加したPVA水溶液800mlに、MnO₂とアセチレンブラック及びグラファイトとを各々重量%でMnO₂:アセチレンブラック:グラファイト=90:5:5に配合した混合物(以下、合剤と称す)2.8kgを加え、これをニーダ中に投入して2時間混練を行ない、混練物を形成する。その後、該混練物にTFE150gを添加し、更に10分間混練を行なってスラリーを形成する。

次いで、上述の如く形成したスラリーをステンレスの芯体に厚さ0.6mmに均一に塗布して後、乾燥させ、正極用の基板とし、該基板を厚さ0.35mmに均一にローラで圧延して、長さ80m

m、幅8mmの大きさに切断して後、これに空気熱処理及び真空熱処理を施して、正極が完成する。

次に、上記の如く製造された正極の種々の特性について説明する。

第1図は、前記混練物の粘度とスラリー形成のための混練時間(hr)との関係を表す図であり、シリコン系消泡剤を0.1重量%(一定量)添加したPVA水溶液に、マーボゾールを各々、0重量%、2重量%、3重量%、5重量%添加し、これに前記合剤を加えて混練を行ないスラリーを形成した場合の混練状態を粘度で測定した結果を示している。

同図において、混練当初は水溶液と前記合剤との混練状態が悪いために、粘度は高く、混練が進行するに従って混合状態が良好となり、粘度は低下する。

同図から、マーボゾールを添加したものは、添加しないものに比べて、粘度を低下させるのに要する時間(混練物が良好な混練状態を示すようになるまでに要する時間)が短くて済むことがわか

る。即ち、本発明によれば、スラリーを形成するための混練時間が短縮でき、それに伴い非水電解液電池の正極の生産性が向上する。

更に、マーボゾールの添加濃度が3重量%、5重量%のものは、2重量%のものに比べて、良好な混練状態(粘度160000cps以下)になるまでに要する時間が、よりいっそう短かいことがわかる。また、このマーボゾールの添加濃度が5重量%を越えると、必然的に活物質の混入量を減少しなければならず、非水電解液電池の容量が低下することとなり、これは望ましくない。従って、マーボゾールの添加濃度はPVA水溶液の3重量%~5重量%が望ましい。

第2図は、マーボゾールの添加濃度を一定にした場合の、シリコン系消泡剤の添加量とスラリーの充填密度(g/cm^3)との関係を表す図であり、5重量%のマーボゾールを添加したPVA水溶液に、0重量%、0.05重量%、0.1重量%のシリコン系消泡剤を各々添加して形成したスラリーを、芯体に塗布して後、各スラリーの充填

密度を測定した結果を示している。

同図から、シリコン系消泡剤を添加したものは、添加しないものに比べてスラリーの充填密度が $3.0g/cm^3$ 前後と、高い値を示すことがわかる。このことは、シリコン系消泡剤を使用することによって、スラリー形成途中の混練物に含まれていた気泡が脱気し易くなると共に、この混練物への空気の混入が防止できるために、スラリーの充填密度が高くなることに起因する。更に、このことにより、従来必要としていたスラリー形成後の減圧脱気の作業工程が省略でき、非水電解液電池の正極の生産性が向上する。

また、この図から明らかなように、添加したシリコン系消泡剤の濃度が0.05重量%のものと0.1重量%のものとは、その充填密度は殆ど変わっていない。そして、このシリコン系消泡剤の添加濃度は0.1重量%を越えると、上記したマーボゾールの添加量の限定理由と同じく、必然的に活物質の混入量を減少しなければならず、非水電解液電池の容量が低下することとなり、これ

は望ましくない。従って、シリコン系消泡剤の添加濃度は、PVA水溶液の0.05重量%~0.1重量%が適していることがわかる。

このシリコン系消泡剤の添加濃度は0.1重量%を越えると、上記したマーボゾールの添加量の限定理由と同じく、必然的に活物質の混入量を減少しなければならず、非水電解液電池の容量が低下することとなり、これは望ましくない。

第3図は、本実施例により製造された正極(マーボゾール5重量%、シリコン系消泡剤0.1重量%、混練時間3時間)と、従来の正極(マーボゾール及びシリコン系消泡剤を含まず、混練時間3時間)とを使用して組み立てたCR-1/3N型の非水電解液電池の放電特性を表す図であり、各非水電解液電池を、常温(23℃)、1kΩの負荷という条件下で放電させ、その放電時間を測定した結果を示している。

同図から、本発明に係る正極の製造方法により製造された正極を使用した非水電解液電池(実線)は、電圧が3.00Vから2.00Vに低下

する迄の放電持続時間が、約70時間と長いのに対して、従来のもの(破線)は約65時間であり、放電持続時間量が約1割増加していることがわかる。このことは、シリコン系消泡剤を使用することによって、前記混練物に含まれていた気泡が脱気し易くなると共に、この混練物への空気の混入が防止され、それに伴い MnO_2 の単位面積当たりの含有量が増加することとなり、非水電解液電池の放電時間が増加することに起因する。

尚、本発明は上記実施例に限るものではないことは、いうまでもない。例えば、界面活性剤は、非イオン系に限らずイオン系のものを使用しても良い。ただし、イオン系の界面活性剤は、Naイオンを含むものが多く、Naイオンは、負極にリチウムを使用している非水電解液電池の保存特性を悪化させる要因となるので、界面活性剤には非イオン系のものが望ましく、イオン系の界面活性剤を使用する場合には、Naイオンを含まないものを使用することが望ましい。また、消泡剤としてはシリコン系の消泡剤に限ることなく、アルコ

ール系の消泡剤を使用しても、上記と同様の効果が得られる。更に、混練を行なうにあたっては、上記実施例では、TFEディスパージョンの添加前と添加後とで合計2度行っているが、これは、PVA水溶液に合剤を加える際にTFEも同時に添加し、その後、混練を行なっても良く、上記と同様の効果が得られる。

発明の効果

以上説明したように、本発明の正極の製造方法によれば、界面活性剤と消泡剤とを添加した増粘剤溶液を使用しているので、スラリー形成のための混練時間が大幅に短縮されると共に、スラリーの充填密度が増加する。従って、混練工程が短縮、簡略化でき、正極の生産性が向上するという効果がある。更に、正極の活物質の充填密度が増加して、この正極を使用した非水電解液電池は、その放電持続が増加して耐久性が向上するという効果もある。

4. 図面の簡単な説明

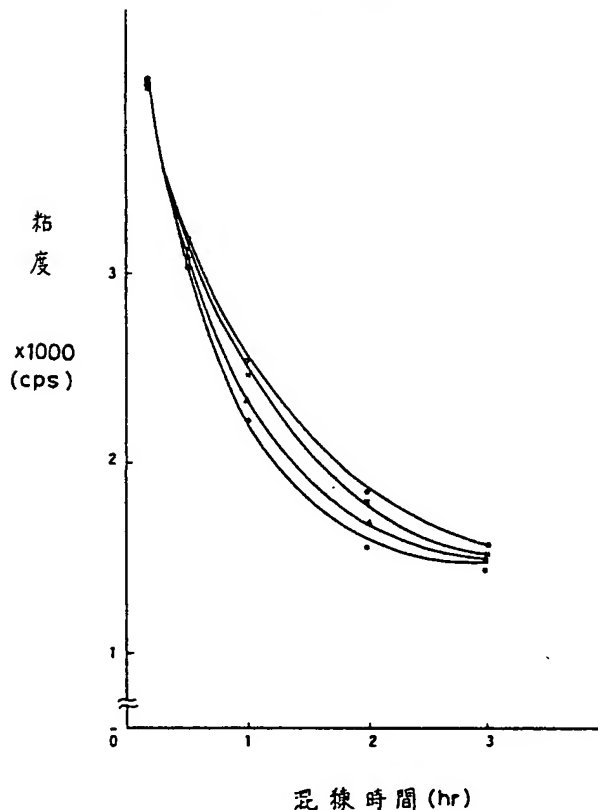
第1図は、界面活性剤の添加量を変化させ且つ

消泡剤の添加量を一定にした場合の、混練物の粘度と混練時間との関係を表す図、第2図は、界面活性剤の添加量を一定にし且つ消泡剤を変化させた場合の、スラリーの充填密度と消泡剤濃度の関係を表す図、第3図は、本実施例に係る製造方法により製造した正極を使用して組み立てた電池と従来の電池との放電特性を表す図である。

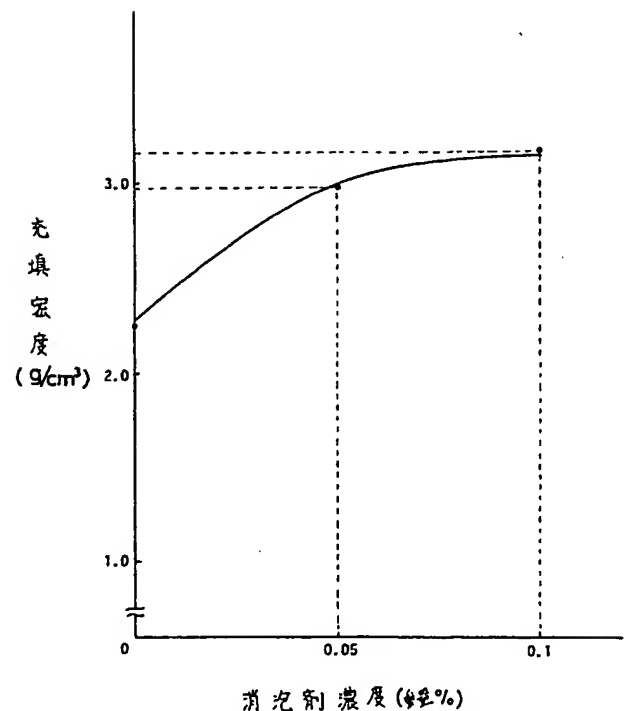
特許出願人 : 三洋電機株式会社

代理人 : 弁理士 中島 司朗

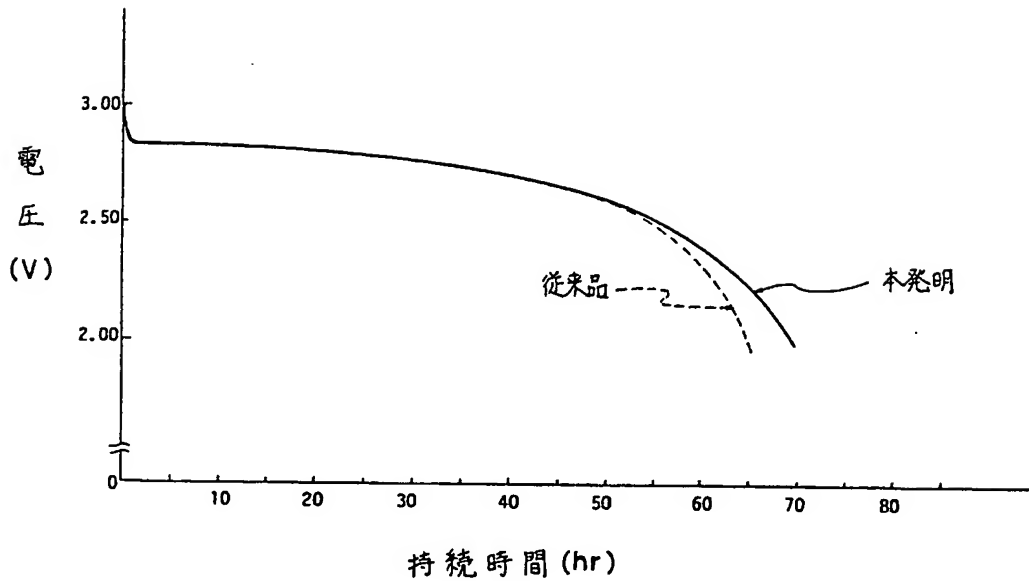
第1図



第2図



第3図



手 続 補 正 書

昭和62年4月24日

特許庁長官 黒田 明 雄 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第067628号

2. 発明の名称

非水電解液電池の正極の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 守口市京阪本通2丁目18番地

名称 (188)三洋電機株式会社

4. 代理人

住所 大阪市大淀区豊崎3丁目20番9号

氏名 弁理士(9044) 中島 司 明

TEL(06)373-3246

5. 補正命令の日付

自発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書の第9頁第4行目～第8行目を削除します。

(2) 明細書の第11頁第4行目「合計2度行なっているが」の前に「混練を」を挿入します。